

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-048618

(43)Date of publication of application : 18.02.1997

(51)Int.Cl.

C01G 49/00  
// H01F 1/11

(21)Application number : 07-215410

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1995

(72)Inventor : SAEGUSA KUNIO

## (54) PRODUCTION OF IRON-CONTAINING COMPOUND OXIDE POWDER

## (57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing various kinds of iron-containing compound oxide powdery materials which are not the aggregates of coagulated particles but the aggregates of uniform polyhedral particles narrow in the particle distribution.

SOLUTION: A method for producing the powder of an iron-containing compound oxide of formula:  $XO_nFe_2O_3$  (X is one or more kinds of elements selected from Pb, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Mn, Fe, Co and Ni; n is an integer of 1-6), wherein the mixture of an X atom oxide with an iron oxide and/or the mixture of an X atom compound (capable of being converted into the X atom oxide)/the Fe compound in a molar ratio controlled so as to give the same X atom/Fe atom molar ratio as the molar ratio of the X atoms/Fe atoms contained in the formula:  $XO_nFe_2O_3$  is heated in an atmospheric gas containing bromine gas, iodine gas, hydrogen bromide gas or hydrogen iodide gas.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office



特開平09-048618

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-48618

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 49/00			C 0 1 G 49/00	A
				C
// H 0 1 F 1/11			H 0 1 F 1/11	B

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-215410

(22) 出願日 平成7年(1995)7月31日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 三枝 邦夫

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 鉄含有複合酸化物粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】凝集粒子でなく粒度分布の狭い、均質な多面体粒子の集合体である各種の鉄含有複合酸化物粉末を得る方法を提供する。

【解決手段】一般式  $XO \cdot nFe_2O_3$  (XはPb、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cu、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる1種または2種以上の元素を表し、nは1~6の整数を表す。) で表される鉄含有複合酸化物粉末の製造方法であって、該一般式  $XO \cdot nFe_2O_3$  に含まれるX原子と鉄原子のモル比と同一のX原子と鉄原子のモル比になるように調整されたX原子の酸化物と酸化鉄の混合物および/またはこれらの酸化物に転換し得るX原子の化合物と鉄の化合物の混合物を、臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスを含む雰囲気ガス中で加熱することを特徴とする鉄含有複合酸化物粉末の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $XO \cdot nFe_2O_3$ （XはPb、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cu、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる1種または2種以上の元素を表し、nは1～6の整数を表す。）で表される鉄含有複合酸化物粉末の製造方法であって、該一般式 $XO \cdot nFe_2O_3$ に含まれるX原子と鉄原子のモル比と同一のX原子と鉄原子のモル比になるように調整されたX原子の酸化物と酸化鉄の混合物またはこれらの酸化物に転換し得るX原子の化合物と鉄の化合物の混合物を、臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスを含む雰囲気ガス中で加熱することを特徴とする鉄含有複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項2】一般式 $XO \cdot nFe_2O_3$ において、nが1または6である請求項1記載の鉄含有複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項3】一般式 $XO \cdot nFe_2O_3$ で表される鉄含有複合酸化物が、 $BaFe_{12}O_{19}$ 、 $PbFe_{12}O_{19}$ 、 $CaFe_{12}O_{19}$ 、 $SrFe_{12}O_{19}$ で表されるマグネトブランバイト型酸化物より選ばれた1種または2種以上の固溶体である請求項1記載の鉄含有複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項4】一般式 $XO \cdot nFe_2O_3$ で表される鉄含有複合酸化物が、 $ZnFe_2O_4$ 、 $CuFe_2O_4$ 、 $MnFe_2O_4$ 、 $CoFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ で表されるスピネル型酸化物より選ばれた1種または2種以上の固溶体である請求項1記載の鉄含有複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項5】雰囲気ガス中の臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスの濃度が、1体積%以上である請求項1記載の鉄含有複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項6】加熱の温度が、500℃～1500℃の範囲である請求項1記載の鉄含有複合酸化物粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機能材料としての酸化物系セラミックスの原料粉末、フィラーや顔料など分散状態で使用される金属酸化物粉末、あるいは単結晶製造の原料粉末や溶射用の原料粉末等に使用される金属酸化物粉末として有用な、酸化鉄を含む複合酸化物粉末の製造方法に関するものである。本発明により得られる金属酸化物粉末の応用例としては、磁気記録材料、電磁波吸収材料、磁気記録ヘッド等が挙げられる。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、種々のフェライト材料が知られており、音声や映像記録用磁気テープ、磁石、情報記録用磁気材料として使用されていた。例えば、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト等のマグネトブランバイト型の鉄含有複合金属酸化物粉末（以下、単に

マグネトブランバイト型酸化物粉末ということがある）は、その平板形状、磁気特性により垂直磁気記録材料として利用されてきた。

【0003】これらのマグネトブランバイト型酸化物粉末は合成が難しく、酸化物、炭酸塩等の粉末を高温で一旦溶融後急冷してガラスとし、次いで該ガラスを加熱してマグネトブランバイト型酸化物を結晶化させ、ガラス成分を溶解することによって該結晶粉末を回収するガラス結晶化法あるいは原料粉末を高温高压の水熱条件下に反応させる水熱合成法等の特殊な合成手段によってのみ合成され、通常の原料粉末の混合焼成による固相反応や、水溶液中で溶液反応による共沈法等では合成できなかった。また、生成物の粒径等の精密制御も難しかった。

【0004】特に磁気記録用フィラーのように、該マグネトブランバイト型酸化物粉末を分散状態で利用する場合、個々の粒子の特性が直接反映されるため、粉末の粒径等の特性制御は極めて重要である。種類や利用形態によって、要求される特性は種々であるが、共通していることは、粉末の粒子の粒径が揃っていること、すなわち粒度分布が狭いこと、および一次粒子とおしの結合が弱いこと、すなわち凝集が少なく、分散性がよいことである。

【0005】従来、2種以上の金属元素を含む複合金属酸化物粉末を製造する方法として、生成物の組成に対応した金属酸化物の混合粉末を、空气中あるいは不活性ガス中で焼成する方法が知られている。このような金属酸化物粉末の混合粉末を焼成する従来の方法においては、目的とする2種以上の金属元素と酸素の化合物である複合金属酸化物の単相を得ることは困難であり、通常複合金属酸化物の単相を得るためには高温での焼成、あるいは複数回の焼成と粉碎を繰り返す必要があった。

【0006】また、金属酸化物混合粉末ではなく、液相法等で2種以上の金属元素を含む金属酸化物前駆体粉末を、空气中あるいは不活性ガス中で焼成する方法が知られている。例えば、沈澱法、共沈法、加水分解法等の液相法では、金属塩の水溶液あるいは有機溶媒溶液を出発原料として、水和物等のような金属酸化物前駆体粉末を製造する。ついで、この前駆体粉末を焼成して2種以上の金属元素を含む金属酸化物粉末が製造されている。

【0007】上記の、金属酸化物混合粉末を原料として、あるいは液相法を経由した金属酸化物前駆体粉末を原料として金属酸化物粉末を製造する過程においては、いずれの場合も焼成過程を必要とし、その雰囲気は酸素を含む雰囲気、窒素中や不活性ガス雰囲気あるいは水素等を含む雰囲気である。このようなプロセスで製造される金属酸化物粉末は、この焼成過程を経由する結果、一次粒子の結合が強く、凝集性の強いものとなる。そのため、焼成処理後の粉碎工程は必須であるが、この粉碎工程では、一次粒子の結合を切ることは困難であるため得

られる粉末の粒度分布が広いといった問題点があった。さらに、粉碎媒体からの汚染も避けられないといった問題点もあった。

【0008】また、金属酸化物の混合粉末にフラックス成分を添加して焼成する方法が一般に知られている。しかしこの方法では、焼成後にフラックス成分の固着等がおこるため粉碎工程および、該フラックス成分の除去工程を必要とすることや、フラックス成分が生成物である金属酸化物中に残存する可能性があることが問題である。一方、水熱合成法で2種以上の金属元素を含む金属酸化物粉末を製造する方法が知られている。しかし、反応条件として高温、高圧を必要とし、しかも工業的に有利な速度で製造することが困難である。

【0009】従来、金属酸化物粉末の製造方法として気相反応法が知られている。気相反応法は、金属蒸気あるいは金属化合物の気相での化学反応によって、金属酸化物粉末を製造する方法である。この方法によって、粒径分布が狭く、凝集が少ない金属酸化物の微粉末が得られている。しかし、これらの製造方法では、粒子生成過程が複雑で制御が難しく装置因子の影響が大きい等の問題点がある。さらに、原料および装置のコストが高く、金属酸化物粉末の製造方法としては工業的に不向きである。

【0010】また、金属酸化物粉末の粒径を制御するため、あるいは粒径分布が狭く凝集の少ない金属酸化物粉末を製造するために、原料としての金属酸化物粉末あるいは金属酸化物前駆体粉末に結晶種を添加して、酸素を含む雰囲気、窒素中や不活性ガス雰囲気、あるいは水素を含む雰囲気中で焼成する方法が一般的に知られている。しかし、このようなプロセスで製造される金属酸化物粉末は、上記と同様に、一次粒子の結合が強く、凝集性の強いものとなる。そのため、焼成処理後の粉碎工程は必須であるが、この粉碎工程では、一次粒子の結合を切ることは困難であるため得られる粉末の粒度分布が広いといった問題点や、粉碎媒体からの汚染が避けられないといった問題点があった。

【0011】金属酸化物粉末を、酸素を含む雰囲気中、窒素中あるいは不活性ガス雰囲気中以外の雰囲気中で焼成し金属酸化物粉末を製造する例はこれまで知られていない。一方、単一の金属元素と酸素の化合物である金属酸化物において、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・セラミック・ソサエティ (J. Am. Ceram. Soc.) 69巻、580頁 (1986年)、および70巻、C-358頁 (1987年) に金属酸化物の成形体を、塩化水素を含有する雰囲気中で焼結させた結果が報告されている。前者は、塩化水素雰囲気中での酸化ジルコニウムの焼結挙動、後者は酸化チタンの焼結挙動に関するものである。これらの報告によれば、塩化水素雰囲気中での1000℃～1300℃での金属酸化物の成形体の焼結では、きわめて早い粒子間のネックの成長と粒界

の移動によって粒子が成長し、収縮が抑制されて、多孔質体が形成されることが示されている。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フィラーや顔料、あるいは単結晶製造用や溶射用の原料用の金属酸化物粉末として好適に使用できる、凝集粒子が少なく、粒度分布の狭い鉄含有複合金属酸化物粉末を製造することができる工業的に優れた鉄含有複合金属酸化物粉末の製造方法を提供しようとするものである。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明はつぎの発明からなる。一般式 $XO \cdot nFe_2O_3$  (XはPb、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cu、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる1種または2種以上の元素を表し、nは1～6の整数を表す。) で表される鉄含有複合酸化物粉末の製造方法であって、該一般式 $XO \cdot nFe_2O_3$ に含まれるX原子と鉄原子のモル比と同一のX原子と鉄原子のモル比になるように調整されたX原子の酸化物と酸化鉄の混合物および/またはこれらの酸化物に転換し得るX原子の化合物と鉄の化合物の混合物を、臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスを含む雰囲気ガス中で加熱することの特徴とする鉄含有複合酸化物粉末の製造方法。以下に本発明について詳しく説明する。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明の方法で製造される鉄含有複合金属酸化物とは、一般式 $XO \cdot nFe_2O_3$  (XはPb、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cu、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる1種または2種以上の元素を表し、nは1～6の整数を表す。) で表される鉄含有複合酸化物またはその固溶体をいう。該一般式 $XO \cdot nFe_2O_3$ で表される鉄含有複合金属酸化物において、nが1または6である鉄含有複合酸化物粉末が実用的であり好ましい。

【0015】具体的には、一般式 $XO \cdot nFe_2O_3$ で表される鉄含有複合酸化物が、例えば、 $BaFe_{12}O_{19}$ 、 $PbFe_{12}O_{19}$ 、 $CaFe_{12}O_{19}$ 、 $SrFe_{12}O_{19}$ で表されるマグネトブランバイト型酸化物より選ばれた1種または2種以上の酸化物またはその固溶体を挙げることができる。

【0016】具体的には、一般式 $XO \cdot nFe_2O_3$ で表される鉄含有複合酸化物が、例えば、 $ZnFe_2O_4$ 、 $CuFe_2O_4$ 、 $MnFe_2O_4$ 、 $CoFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ で表されるスピネル型酸化物より選ばれた1種または2種以上の酸化物またはその固溶体を挙げることができる。

【0017】本発明の方法は、該一般式 $XO \cdot nFe_2O_3$ に含まれるX原子と鉄原子のモル比と同一のX原子と鉄原子のモル比になるように調整されたX原子の酸化物と酸化鉄の混合物またはこれらの酸化物に転換し得るX原子の化合物と鉄の化合物の混合物を、臭素ガス、沃

素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスを含む雰囲気ガス中で加熱することを特徴とする鉄含有複合酸化物粉末の製造方法である。

【0018】以下、該酸化物に転換し得るX原子の化合物および酸化鉄に転換し得る鉄の化合物を金属酸化物前駆体ということがある。すなわち、本発明の方法で用いられる原料は、上記の混合比率を満足する、Pb、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cu、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた1種または2種以上の原子の酸化物と酸化鉄の混合物および／またはこれらの酸化物に転換し得るX原子と鉄の金属酸化物前駆体の混合物である。X原子の金属酸化物前駆体と酸化鉄の混合物、あるいはX原子の酸化物と鉄の金属酸化物前駆体の混合物を原料として用いることもできる。

【0019】本発明で用いられる、原料としての金属酸化物前駆体とは、焼成による分解反応や酸化反応等によって、1種あるいは2種以上の金属元素と酸素から成る金属酸化物を生成するものをいう。具体的には、金属水酸化物、金属シュウ酸塩、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属酢酸塩等が挙げられる。

【0020】本発明で用いられるX原子の金属酸化物前駆体としては、例えば、水酸化鉛、シュウ酸鉛、硝酸鉛、硫酸鉛、酢酸鉛等の鉛化合物、水酸化マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム等のマグネシウム化合物、

【0021】水酸化カルシウム、シュウ酸カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸カルシウム等のカルシウム化合物、水酸化ストロンチウム、シュウ酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム等のストロンチウム化合物、

【0022】水酸化バリウム、シュウ酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、酢酸バリウム等のバリウム化合物、水酸化亜鉛、シュウ酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛等の亜鉛化合物、水酸化銅、シュウ酸銅、硝酸銅、硫酸銅、酢酸銅等の銅化合物、

【0023】水酸化マンガン、シュウ酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、酢酸マンガン等のマンガン化合物、水酸化鉄、シュウ酸鉄、硝酸鉄、硫酸鉄、酢酸鉄等の鉄化合物、

【0024】水酸化コバルト、シュウ酸コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、酢酸コバルト等のコバルト化合物、水酸化ニッケル、シュウ酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル等のニッケル化合物、等を挙げることができる。

【0025】本発明で用いられる鉄の金属酸化物前駆体としては、例えば、水酸化鉄、シュウ酸鉄、硝酸鉄、硫酸鉄、酢酸鉄等の鉄化合物、等を挙げることができる。

【0026】本発明の方法においては種晶を用いることができる。用いられる種晶とは、金属酸化物の結晶成長の

核となるものを意味し、該種晶を核としてそのまわりに金属酸化物が成長する。この機能を有するものであれば種晶は特に限定されず、どのようなものでも用いることができる。ただし、生成物が二種以上の金属元素と酸素の化合物である複合金属酸化物、あるいは二種以上の金属元素と酸素の化合物の金属酸化物固溶体である場合は、それぞれ生成物である複合金属酸化物、金属酸化物固溶体が種晶として好ましい。

【0027】原料粉末に種晶を添加する方法は特に限定されず、例えば、ボールミル、超音波分散等の混合方法を用いることができる。上記した原料としての金属酸化物粉末および／または金属酸化物前駆体粉末の混合粉末、あるいは原料としての2種以上の金属を含む金属酸化物前駆体粉末、さらにそれら原料に種晶を添加した粉末を、総称して原料金属酸化物粉末等ということがある。

【0028】本発明の方法においては、原料金属酸化物粉末等は、公知の方法で製造される粉末を用いることができ、特に限定されるものではない。例えば、液相法で製造された金属酸化物粉末あるいは金属酸化物前駆体粉末、または気相法や固相法で製造された金属酸化物粉末等を用いることができる。

【0029】本発明の方法においては、原料金属酸化物粉末等を、雰囲気ガスの全体積に対して臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスを含む雰囲気ガス中で加熱し焼成する。これらのガスの混合ガスを用いることもできる。雰囲気ガスとしては、好ましくは臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスを1体積%以上、より好ましくは5体積%以上、さらに好ましくは10体積%以上含有する雰囲気ガスを用いる。

【0030】雰囲気中の臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスの希釈ガスとしては、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水蒸気、水素あるいは空気を用いることができる。雰囲気ガスの圧力は特に限定されず、工業的に用いられる範囲において任意に選ぶことができる。

【0031】本発明の方法における、臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスならびに希釈ガスの供給源や供給方法は特に限定されない。原料金属酸化物粉末等が存在する反応系に雰囲気ガスを導入することができる。

【0032】例えば、臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスならびに希釈ガスの供給源としては、通常、ボンベガスを用いることができる。沃化アンモニウム等の沃素化合物、沃化水素や沃素を含む雰囲気ガスを調製することもできる。原料の金属酸化物粉末等と沃素化合物あるいは沃素含有高分子化合物等を混合したものを焼成炉内で焼成することによって雰囲気ガスを調製してもよい。

【0033】臭化アンモニウムや沃化アンモニウム等の

分解ガスを用いる場合は、焼成炉内に固体物質が析出することによる作業上の問題を生じることがあるので、臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスを、ポンベ等から直接焼成炉内に供給することが好ましい。雰囲気ガスの供給方法としては、連続方式または回分方式のいずれでも用いることができる。

【0034】本発明の方法によれば、原料金属酸化物粉末等を、上記の雰囲気ガス中で焼成することにより、この原料金属酸化物粉末等と雰囲気ガスとの作用によって、原料金属酸化物粉末等の存在していた場所に、複合酸化物が成長し、凝集粒子でなく、粒度分布の狭い複合酸化物粉末が生成する。したがって、例えば、原料金属酸化物粉末等を容器等に充填して、雰囲気ガス中で焼成を行うだけで、目的とする複合酸化物粉末を得ることができる。

【0035】本発明の方法において用いる原料金属酸化物粉末等は、いわゆる粉末であればよく、理論密度に対する嵩密度は40%以下であることが好ましい。理論密度に対する嵩密度が40%を越えるような成形体等を焼成すると、焼成の過程で焼結反応が進行し、金属酸化物粉末を得るためには、粉碎が必要となる場合がある。

【0036】適切な加熱の温度は、目的とする金属酸化物の種類、雰囲気ガス中の臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスの濃度あるいは加熱時間にも依存するので必ずしも限定されないが、好ましくは500℃以上1500℃以下、より好ましくは600℃以上1400℃以下である。焼成温度が500℃未満の場合は、目的とする2種以上の金属元素と酸素の化合物である複合酸化物あるいは金属酸化物固溶体を得ることが困難となり、また焼成に時間を要し、焼成温度が1500℃を越えると生成する金属酸化物粉末中に凝集粒子が多くなる傾向があり、好ましくない。

【0037】適切な焼成時間は、目的とする金属酸化物の種類、雰囲気ガス中の臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスの濃度および焼成温度にも依存するので必ずしも限定されないが、好ましくは1分以上、より好ましくは10分以上で、目的とする金属酸化物が得られる時間の範囲で選ばれる。焼成温度が高いほど焼成時間は短くてよい。

【0038】原料粉末に種晶を添加した原料金属酸化物粉末等を焼成する場合、金属酸化物は該種晶を核としてそのまわりに成長するので、種晶を用いない場合と比べて焼成温度を下げることができ、また焼成時間を短くすることができる。

【0039】焼成装置は必ずしも限定されず、いわゆる焼成炉を用いることができる。焼成炉は臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガスまたは沃化水素ガスに腐食されない材質で構成されていることが望ましく、さらには雰囲気調整できる機構を備えていることが望ましい。

【0040】また、臭素ガス、沃素ガス、臭化水素ガス

または沃化水素ガスのような酸性ガスを用いるので、焼成炉には気密性があることが好ましい。工業的には連続方式で焼成することが好ましく、例えば、トンネル炉、ロータリーキルンあるいはブッシャー炉等を用いることができる。

【0041】焼成工程の中で用いられる原料金属酸化物粉末等を充填する容器の材質としては、酸性の雰囲気中で反応が進行するので、アルミナ製、石英製、耐酸レンガ、グラファイトあるいは白金等の貴金属製のルツボやボート等の容器を用いることが望ましい。

【0042】種晶の種類、粒径および添加量を変えることにより、生成物である鉄含有複合酸化物粉末の粒径、粒度分布を制御することができる。例えば、種晶の添加量を増加することにより、生成する鉄含有複合酸化物粉末の粒径を小さくすることができる。また、種晶として粒径の小さなものを用いると、生成する鉄含有複合酸化物粉末の粒径を小さくすることができる。

【0043】上記の製造方法によって、非凝集性の、あるいは高結晶性の、粒径の揃った鉄含有複合酸化物粉末を得ることができ、また粒径を制御することができる。用いる原料金属酸化物粉末等によっては、粒径および形状の揃った多面体である単結晶粒子を得ることができる。用いる原料あるいは製造条件によっては凝集粒子であったり、凝集粒子を含むこともあるが、その場合においても凝集は軽度なものであり、簡単な解砕を行うことによって容易に凝集粒子でない鉄含有複合酸化物粉末を製造することができる。

【0044】また、用いる原料あるいは製造条件によっては、目的とする2種以上の金属元素と酸素の化合物である鉄含有複合酸化物粒子の他に、目的とした鉄含有複合酸化物以外の副生成物、あるいは未反応の原料酸化物等が残存することがあるが、その場合においても残存量はわずかなものであり、簡単な洗浄等の分離を行うことによって容易に目的とする鉄含有複合酸化物粉末を製造することができる。

【0045】本発明の方法によって得られる鉄含有複合酸化物粉末は、その数平均粒径は必ずしも限定されないが、通常0.1 $\mu$ m～300 $\mu$ m程度、また、後述するD90/D10値は、好ましくは10以下、より好ましくは5以下のものを得ることができる。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本発明における、金属酸化物粉末（鉄含有複合酸化物粉末）の各種の測定はつぎのようにして行った。

【0047】1. 金属酸化物粉末の数平均粒径  
金属酸化物粉末の走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、T-300型）写真を写し、その写真から80ないし100個の粒子を選び出して画像解析を行い、円相当径の平均値とその分布を求めた。円相当径とは、面積が

等しい真円の直径に換算した値をいう。

【0048】2. 金属酸化物粉末の粒度分布測定  
粒度分布は、レーザー散乱法を測定原理とするマスターサイザー（マルバルーン社製）あるいは、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-1100）を用いて測定した。金属酸化物粉末を0.5%ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液に分散させて測定し、累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積50%、累積90%の粒径を、それぞれD10、D50、D90とし、D50の値を凝集粒径とし、粒度分布の尺度として、D90/D10の値を求めた。

【0049】3. 金属酸化物粉末の結晶相  
金属酸化物粉末の結晶相をX線回折法（（株）リガク製、RAD-C）によって求めた。

【0050】4. 金属酸化物粉末のBET比表面積  
金属酸化物粉末のBET比表面積をフローソープII（マイクロメリティックス社製）によって測定した。

【0051】5. 金属酸化物粉末の組成分析  
金属酸化物粉末を例えばリン酸/硫酸の混酸に溶解させた後、セイコー社製高周波誘導結合プラズマ装置SPS1200-VRを用いて測定した。

【0052】沃化水素ガスは沃化アンモニウム（和光純薬、試薬特級）の分解ガスを用いた。沃化アンモニウムをその昇華温度以上に加熱して得られた沃化アンモニウム昇華ガスを炉芯管内に導入することにより雰囲気ガスを調製した。沃化アンモニウムは1100℃では完全に分解し、体積%でそれぞれ沃化水素ガス25体積%、窒素ガス16体積%、水素ガス52体積%、さらに沃化水素の分解によって生じる沃素（I、I<sub>2</sub>）6体積%の雰囲気となった。

【0053】原料金属酸化物粉末等を、アルミナ製あるいは白金製の容器に充填した。充填深さは5mmとした。加熱による焼成は通常、石英製炉芯管あるいはアルミナ製炉芯管を用いた管状炉（（株）モトヤマ製）で行った。空気あるいは窒素ガスを流通させつつ、昇温速度を300℃/時間～500℃/時間の範囲で昇温し、雰囲気導入温度になったとき雰囲気ガスを導入した。

【0054】雰囲気ガス濃度の調整は、流量計によりガス流量の調整によって行った。雰囲気ガスの全圧はすべて1気圧であった。所定の温度に到った後はその温度にて所定の時間保持した。これをそれぞれ保持温度（焼成温度）および保持時間（焼成時間）と称する。所定の保持時間の経過後、自然放冷して目的とする金属酸化物粉末を得た。水蒸気分圧は水の温度による飽和水蒸気圧変化により制御し、水蒸気は空気あるいは窒素ガスにより焼成炉へ導入した。

【0055】実施例1  
炭酸バリウム（和光純薬）0.1モル、酸化鉄粉末（和光純薬）0.6モルをエタノール中でボールミル混合した後、ロータリーエバポレータで乾燥して粉末を得た。

この粉末1gを白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管に別のポートに入れた沃化アンモニウム1gと共にセットし、空気を室温から20ml/分で流通させながら、600℃/時間で昇温し、1100℃で60分間焼成した後自然放冷して粉末を得た。

【0056】得られた粉末のX線回折パターンを図1に示す。この分析の結果、本実施例で得られた粉末の結晶形はBaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>で示されるマグネトプランバイト（バリウムフェライト）であり、それ以外のピークは見られなかった。得られたバリウムフェライト粉末の走査型電子顕微鏡による観察の結果、その数平均粒径は0.3μmであった。得られたバリウムフェライト粉末の電子顕微鏡写真を図2に示す。

【0057】実施例2  
酸化亜鉛粉末（和光純薬）0.1モル、水酸化鉄粉末（和光純薬）0.1モルをエタノール中でボールミル混合した後、ロータリーエバポレータで乾燥して粉末を得た。この粉末1gを白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管に別のポートに入れた臭化アンモニウム1gと共にセットし、空気を室温から20ml/分で流通させながら600℃/時間で昇温し、900℃で60分間焼成した後自然放冷して粉末を得た。

【0058】得られた粉末は、X線回折による分析の結果、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で示されるスピネル型酸化物（亜鉛フェライト）であり、それ以外のピークは見られなかった。得られた亜鉛フェライト粉末の走査型電子顕微鏡による観察の結果、その数平均粒径は0.3μmであった。

【0059】比較例1  
実施例1で用いた炭酸バリウムと酸化鉄の混合粉末粉末1gを白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管にセットし、空気を室温から20ml/分で流通させながら600℃/時間で昇温し、1100℃で60分間焼成した後自然放冷して粉末を得た。

【0060】得られた粉末のX線回折パターンの分析の結果、本比較例で得られた粉末の結晶形はBaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>で示されるマグネトプランバイト（バリウムフェライト）であった。得られたバリウムフェライト粉末の走査型電子顕微鏡による観察の結果、その数平均粒径は0.3μmであった。得られたバリウムフェライト粉末の走査型電子顕微鏡写真を解析した結果、単結晶粒子は認められなかった。

【0061】本発明の製造方法により得られる鉄含有複合酸化物粉末は、機能材料や構造材料に用いる金属酸化物系セラミックスの原料、フィラーや顔料等分散状態で使用される金属酸化物粉末あるいは単結晶製造用や溶射用の原料として好適に使用できる。

【0062】  
【発明の効果】本発明の製造方法によれば、従来にない凝集粒子でなく粒度分布の狭い、均質な多面体粒子の集

合体である各種の鉄含有複合酸化物粉末を得ることができる。また、種晶の種類や添加量を選ぶことにより、前記した特徴を有し、かつ、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度の平均粒径の金属酸化物粉末を得ることができる。原料として用いる金属酸化物粉末等の種類によっては、粒径および形状の揃った多面体の単結晶粒子からなる粉末を得ることができる。得られる鉄含有複合酸化物粉末は上記した用途

に広く用いることができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた粉末の粉末X線回折図を表す。

【図2】実施例1で得られた粉末の走査電子顕微鏡写真を表す。図面に代わる写真。

【図1】

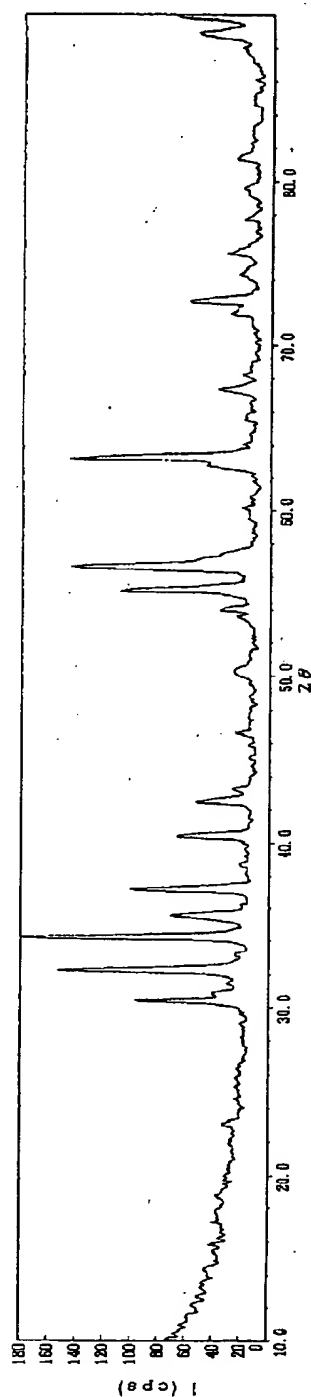


図1. 粉末X線回折図

【図2】

